

КВАЗИКРИСТАЛЛЫ: ОТКРЫТИЕ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ, ПОЛУЧЕНИЕ

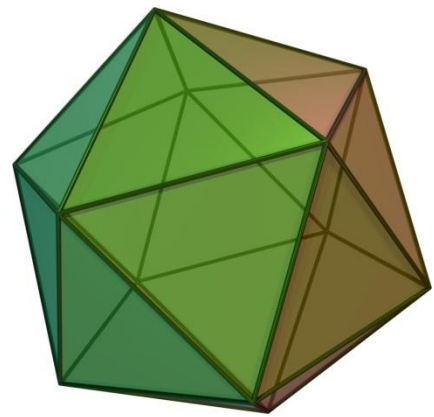
Коробко В. В., Лукашевич Н.А.

научные руководители канд. тех. наук Вострикова Н.М.

Сибирский федеральный университет

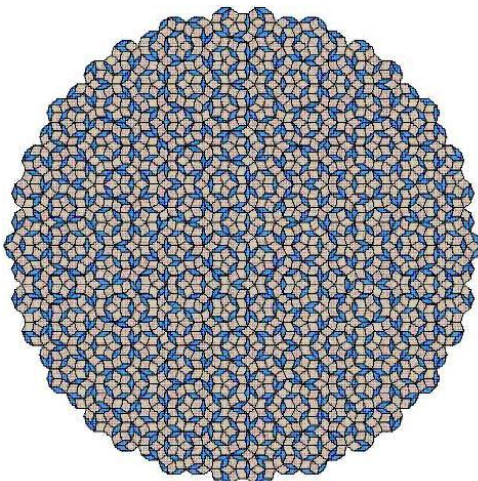
Квазикристаллы - интерметаллидные соединения, атомная структура которых характеризуется наличием осей симметрии 5, 8, 10 и 12 порядков. Слово квази означает "псевдо". Природных аналогов, как по структуре, так и по свойствам у квазикристаллов нет.

Предсказания о существовании икосаэдральной (правильный выпуклый многогранник) структуры в квазикристаллах были сделаны в 1981 году Кляйнертом и Маки. Квазикристаллы были открыты в 1984 году Д. Шехтманом, И. Блехом, Д. Гратасом и Дж. Каном в экспериментах по дифракции электронов на быстроохлаждённом сплаве, за что Шехтману в 2011 году была присвоена Нобелевская премия по химии. Это был сплав алюминия и марганца (Al-10.86; Mn-0.14), образовавшийся при сверхбыстром охлаждении расплава со скоростью, при этом образовались очень хрупкие металлические ленты. Полученная картина дифракции содержала типичные для кристаллов резкие (Брэгговские) пики, но при этом в целом имела точечную симметрию икосаэдра, то есть, в частности, обладала осью симметрии пятого порядка, невозможной в трёхмерной периодической решётке. Эксперимент с дифракцией изначально допускал объяснение необычного явления дифракцией на множественных кристаллических двойниках, сросшихся в зёрна с икосаэдрической симметрией. Однако вскоре более тонкие эксперименты доказали, что симметрия квазикристаллов присутствует на всех масштабах, вплоть до атомного, и необычные вещества действительно являются новой структурой организации материи.



В настоящее время известны сотни видов квазикристаллов, имеющих точечную симметрию икосаэдра, а также десяти-, восьми- и двенадцатиугольника.

Породы с природными Fe-Cu-Al-квазикристаллами найдены на Корякском нагорье в 1979 году. Однако только в 2009 году учёные из Принстона установили этот факт.



В 2011 году они выпустили статью, в которой рассказали, что данный квазикристалл имеет внеземное происхождение. Летом того же 2011 года в ходе экспедиции в Россию минерологи нашли новые образцы природных квазикристаллов.

Выдвигают две гипотезы почему квазикристаллы являются (мета-)стабильными:

- стабильность вызвана тем, что внутренняя энергия квазикристаллов минимальна по сравнению с другими фазами, как следствие, квазикристаллы должны быть стабильны и при температуре абсолютного нуля. При этом подходе имеет смысл говорить об определённых положе-

ниях атомов в идеальной квазикристаллической структуре, то есть мы имеем дело с детерминистическим квазикристаллом. Детерминистическое описание структуры квазикристаллов требует указать положение каждого атома, при этом соответствующая модель структуры должна воспроизводить экспериментально наблюдаемую картину дифракции. Общепринятый способ описания таких структур использует тот факт, что точечная симметрия, запрещённая для кристаллической решетки в трёхмерном пространстве, может быть разрешена в пространстве большей размерности D . Согласно таким моделям структуры, атомы в квазикристалле находятся в местах пересечения некоторого (симметричного) трёхмерного подпространства RD (называемого физическим подпространством) с периодически расположенными многообразиями с краем размерности $D-3$, трансверсальными физическому подпространству.

- другая гипотеза предполагает определяющим вклад энтропии в стабильность. Энтропийно-стабилизированные квазикристаллы при низких температурах принципиально нестабильны. Сейчас нет оснований считать, что реальные квазикристаллы стабилизируются исключительно за счёт энтропии.

Известно, что соединения металлов с такой кристаллографической структурой обладают уникальными свойствами:

- устойчивы вплоть до температуры плавления;
- растут практически при равновесных условиях, как и обычные кристаллы;
- электрическое сопротивление в квазикристаллах, в отличие от металлов при низких температурах аномально велико, а с ростом температуры уменьшается;
- магнитные свойства: большинство квазикристаллических сплавов — диамагнетики;
- механические свойства: Упругие свойства квазикристаллов ближе к упругим свойствам аморфных веществ, чем кристаллических. Они характеризуются пониженными по сравнению с кристаллами значениями упругих модулей. Однако квазикристаллы менее пластичны, чем сходные по составу кристаллы и, вероятно, они смогут играть роль упрочнителей в металлических сплавах;
- высокая коррозионная стойкость;
- не изоляторы и не полупроводники, но в отличие от металлов их электросопротивление при низких температурах аномально велико, уменьшается с ростом температуры и возрастает по мере увеличения структурного порядка и отжига дефектов.

Из-за высокой хрупкости применение квазикристаллов в качестве конструктивных материалов затруднительно и не выгодно. Зато использование квазикристаллических порошков в качестве наполнителей в композиционных материалах и использование для нанесения покрытий крайне выгодно т.к. стоимость $AlCuFe$ относительно низкая (около 100 долларов за 1 кг).

Применение полученного порошка квазикристаллического материала в качестве антифрикционной добавки в композиционном материале на основе полимерной матрицы существенно снижает коэффициент трения и уменьшает износ ответного тела в 2-3 раза. Применение этого порошка в качестве антифрикционной добавки в моторное масло увеличивает срок службы подшипников качения и снижает расход горючесмазочных материалов.

Основными способами получения порошков квазикристаллических материалов являются распыление из расплава и смешение исходных порошковых материалов, образующих квазикристаллическую структуру, с последующей термообработкой и фракционированием по требуемым классам частиц.

Известен способ получения порошка квазикристаллического сплава, по которому сферические частицы порошка с квазикристаллической структурой размером (1 -

100) мкм получают при распылении расплава соответствующего состава, перегретого на (100 - 300)°С выше точки плавления, в струе инертного газа под давлением (Патент США 5433978).

Недостатком данного способа является вероятность получения порошка неквазикристаллической структуры, так как при недостаточных скоростях кристаллизации капле расплава возможно обратное разложение квазикристаллической структуры, а контроль во время производственного цикла затруднен.

Известен способ получения порошка квазикристаллического сплава $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$, по которому элементную порошковую смесь соответствующего состава подвергают помолу с механическим легированием в планетарной мельнице в течение (2 - 4) ч с последующим отжигом (Journal of Non-Crystalline Solids, v.312-314, октябрь 2002 стр.522-526).

Недостатком данного способа является чрезмерное газонасыщение при продолжительном механическом легировании частиц, что способствует образованию дефектов и получению порошка низкого качества.

Еще один способ получения однофазного квазикристаллического порошкового сплава системы Al-Cu-Fe, состоящий в том, что исходную смесь порошков Al, Cu и Fe, взятых в нужном соотношении, перемешивают на воздухе и нагревают в бескислородной атмосфере до (800 - 1100)°С и выдерживают при этой температуре (1 - 2) ч, после завершения процесса полученное спекшееся образование измельчают в порошок нужного размера. Перемешивание проводят вручную в среде жидкого испаряющегося пластификатора под тягой не менее 1 часа до получения однородной смеси и повышения ее вязкости. (Патент РФ 2244761).

Недостатком данного способа является то, что при указанной термообработке не успевает выравниваться состав промежуточного соединения (прекурсора), переходящего впоследствии в квазикристаллическую форму. При быстром нагреве до высокой температуры более легкоплавкие компоненты частиц начинают плавиться и перекристаллизовываться, тогда как процесс диффузии не закончился. Поэтому порошок, получаемый данным способом, может иметь недостаточное качество и не на 100% состоять из квазикристаллов требуемого состава. Кроме того, в известном способе перемешивание порошков осуществляют вручную, пестиком в ступке, что не позволяет достигнуть, во-первых, воспроизводимости процесса, а во-вторых, высокой производительности для получения промышленного количества получаемого материала.

Последний способ учитывает недостатки предыдущих. Способ получения порошка квазикристаллического материала, включающий получение исходной смеси порошков требуемого состава, перемешивание исходной смеси порошков, ее нагревание и выдержку в бескислородной атмосфере и последующее измельчение опека до получения порошка нужного размера. Он отличающийся тем, что перемешивание проводят путем механического активирования смеси порошков в высокоэнергетической установке, а нагрев и выдержку проводят по ступенчатому режиму. Причем на первой ступени - при температуре и времени, достаточных для образования переходной фазы прекурсора, а на второй - при температуре и времени, достаточных для превращения переходной фазы прекурсора в квазикристаллическую форму.

Преимуществом данного способа является то, что прекурсор порошка квазикристаллического материала, получаемый на первой ступени термообработки, успевает выравниваться по составу, а на второй - полностью перейти в квазикристаллическую форму.

Проведенный обзор свойств, применения и получения квазикристаллов показал перспективность применения новых материалов в различных областях промышленности.

Список использованной литературы

1. Квазикристаллы (<http://www.popmech.ru/blogs/post/306-kvazikristallyi/>)
2. Патент на изобретение №2353698(<http://bd.patent.su/2353000-2353999/pat/servlet/servlet7d08.html>)